

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 3909070 A1

21 Aktenzeichen: P 39 09 070.1  
22 Anmeldetag: 20. 3. 89  
43 Offenlegungstag: 27. 9. 90

51 Int. Cl. 5:  
C04B 24/02  
E 04 F 13/02  
C 04 B 40/00  
C 08 L 1/26  
// C08B 11/02,11/08

DE 3909070 A1

71 Anmelder:  
Aqualon GmbH, 4000 Düsseldorf, DE

74 Vertreter:  
Moll, W., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., 8000 München;  
Delfs, K., Dipl.-Ing.; Mengdehl, U., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Niebuhr, H., Dipl.-Phys. Dr.phil.habil.,  
2000 Hamburg; Glawe, U., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anwälte, 8000 München

72 Erfinder:  
Bietz, Rolf, 4019 Monheim, DE; Ziche, Horst,  
Dipl.-Ing., 4000 Düsseldorf, DE; t'Sas, Harold,  
Dipl.-Chem., Den Haag, NL

54 Additiv für gips- und zementhaltige Massen

Additive für gips- und zementhaltige Massen, enthaltend eine Kombination von wasserlöslichen Celluloseethern aus der von Methylcellulose mit einem Methyl-Substitutionsgrad von 1,4 bis 1,95, Methylhydroxyethylcellulose mit einem Methyl-Substitutionsgrad von 1,3 bis 1,9 und einem Hydroxyethyl-Substitutionsgrad von 0,05 bis 0,5, und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Methyl-Substitutionsgrad von 1,3 bis 1,9 und einem Hydroxypropyl-Substitutionsgrad von 0,05 bis 0,8 gebildeten Gruppe, und wasserlöslichen Celluloseetherderivaten, enthaltend Hydroxyethyl-Substituenten sowie mindestens eine 3-Alkoxy-2-hydroxypropyl-Gruppe in einer Menge von 0,05 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des substituierten Cellosederivates, wobei die Alkoxygruppe geradkettig oder verzweigt ist und 2 bis 8 Kohlenstoffe aufweist, verleihen den Massen günstige Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich Luftporengehalt, Standvermögen, Ergiebigkeit und Abziehverhalten.

DE 3909070 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Additiv für gips- und zementhaltige Massen.

Bei der Herstellung von Putzen, z. B. auf Basis von Zement oder Gips, werden seit langem Celluloseether eingesetzt, um die Verarbeitbarkeit sowie die Festigkeitseigenschaften der Massen zu verbessern.

Die dem Putz durch die Celluloseether verliehenen Eigenschaften wirken sich jedoch nicht nur positiv aus, z. B. durch eine Verbesserung der Haftung auf kritischen Untergründen, des Wasserrückhaltevermögens und der Plastizität, sondern teilweise auch negativ, und zwar in Form einer gesteigerten Klebrigkeit, einem schlechteren Standvermögen und einer Knötchenbildung. Es ist daher erforderlich gewesen, dem Putz weitere Zusätze wie

Luftporenbildner (LP-Mittel), Verdicker und dergleichen zuzusetzen, um die geschilderten Nachteile möglichst weitgehend zu unterdrücken. Weiterhin wurde auch versucht, durch chemische Veränderung der Celluloseether, z. B. durch wechselnde Anteile an Methyl-, Hydroxyethyl- und/oder Hydroxypropyl-Substituenten, die Verarbeitungseigenschaften zu verbessern.

In der europäischen Patentanmeldung 88 10 94 700 sind wasserlösliche, hydrophob-modifizierte Celluloseetherderivate beschrieben, die neben mindestens einem Substituenten aus der von Methyl-, Hydroxyethyl- und Hydroxypropyl gebildeten Gruppe mindestens eine 3-Alkoxy-2-hydroxypropyl-Gruppe in einer Menge von 0,05 bis 50, insbesondere von 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des substituierten Cellulosederivates, wobei die Alkoxygruppe geradkettig oder verzweigt ist und 2 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist, enthalten.

Es wurde nun gefunden, daß bestimmte Kombinationen der vorstehend genannten hydrophob-modifizierten Celluloseetherderivate mit ausgewählten Derivaten aus der von Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose gebildeten Gruppe überraschend verbesserte Eigenschaften gegenüber solchen Gips- und Zementmassen aufweisen, die die vorgenannten Additive nicht in Kombination, sondern einzeln enthalten.

Demgemäß ist die Erfindung auf ein Additiv für gips- und zementhaltige Massen gerichtet, das eine Kombination von

- (1) wasserlöslichen Celluloseethern aus der von
  - (a) Methylcellulose mit einem Methyl-Substitutionsgrad (DS OCH<sub>3</sub>) von 1,4 bis 1,95,
  - (b) Methylhydroxyethylcellulose mit einem Methyl-Substitutionsgrad (DS OCH<sub>3</sub>) von 1,3 bis 1,9 und einem mittleren molaren Hydroxyethyl-Substitutionsgrad (MS OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH) von 0,05 bis 0,5 und
  - (c) Methylhydroxypropylcellulose mit einem Methyl-Substitutionsgrad (DS OCH<sub>3</sub>) von 1,3 bis 1,9 und einem mittleren molaren Hydroxypropyl-Substitutionsgrad (MS OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH) von 0,05 bis 0,8 gebildeten Gruppe und
- (2) wasserlöslichen Celluloseetherderivaten, enthaltend
  - (a) Hydroxyethyl-Substituenten und
  - (b) mindestens eine 3-Alkoxy-2-hydroxypropyl-Gruppe in einer Menge von 0,05 bis 50, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des substituierten Cellulosederivates, wobei die Alkoxygruppe geradkettig oder verzweigt ist und 2 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist,

enthält.

Die Additive der Erfindung verleihen den gips- und zementhaltigen Massen unter anderem einen höheren Luftporengehalt, ein verbessertes Standvermögen, ein verbessertes erstes Abziehen (Egalisieren 5 Minuten nach dem ersten Auftragen der Gips- und Zementmassen durch Aufspritzen mit einer Maschine) sowie eine höhere Ergiebigkeit.

Die in den Additiven der Erfindung enthaltene Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und/oder Methylhydroxypropylcellulose, im folgenden mit den üblichen Abkürzungen MC, MHEC und MHPC bezeichnet, sind handelsübliche Verbindungen, so daß sich eine nähere Erläuterung erübrigt. Die hydrophob modifizierten Celluloseether, die weitere Bestandteile der Additive der Erfindung sind, werden im folgenden mit HM-CE bezeichnet.

Die HM-CE weisen in den in ihnen enthaltenen 3-Alkoxy-2-hydroxypropyl-Gruppen als Alkoxygruppe beispielsweise Ethoxy oder geradkettiges oder verzweigtes Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy oder Octoxy auf. Bevorzugt kommen solche HM-CE's zur Anwendung, die keine ionischen Gruppen enthalten und einen Polymerisationsgrad von (Anzahl der Anhydroglucoseeinheiten) von etwa 1500 bis etwa 4000 aufweisen. Bevorzugt sind solche hydrophob modifizierten HM-CE's, die neben mindestens einer 3-Alkoxy-2-hydroxypropyl-Gruppe der vorstehend genannten Art mit Hydroxyethylgruppen substituiert sind, wobei sie einen molaren Hydroxyethyl-Substitutionsgrad im Bereich von 1,5 bis 3,5 aufweisen.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung enthalten die Additive als HM-CE's mindestens eine 3-Alkoxy-2-hydroxypropyl-Gruppe mit einer geradkettigen Alkoxygruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei 3-Butoxy-2-hydroxypropyl-Gruppen bevorzugt sind.

Die in den Additiven der Erfindung enthaltenen HM-CE's weisen bevorzugt Viskositäten in 2%iger Lösung im Bereich von 7000 bis 35 000 mPas nach Brookfield RV bei 20°C und 20 U/min auf.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung enthalten die Additive der Erfindung eine Kombination von wasserlöslichen Celluloseethern (MC, MHEC und/oder MHPC mit den oben angegebenen Spezifikationen) und wasserlösliche Celluloseetherderivate (HM-CE's) in Gewichtsverhältnissen zueinander von 90 : 10 bis 10 : 90, insbesondere 80 : 20 bis 20 : 80.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung einer Kombination aus wasserlöslichen Celluloseethern und wasserlöslichen Celluloseetherderivaten zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit von gips- und zementhaltigen Massen.

Weiterhin betrifft die Erfindung gips- und zementhaltige Massen, die Additive gemäß der Erfindung enthalten.

Die Menge der den gips- und zementhaltigen Massen zuzusetzenden Additive ist vom Anwendungszweck abhängig. Bei Verputzmassen auf Gipsbasis beträgt die zuzusetzende Additivmenge bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamttrockenmasse. bei Zementverputzmassen dagegen 0,02 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamttrockenmasse. Die bei Spachtelmassen zuzusetzenden Mengen der Additive können höher liegen; bei Spachtelmassen auf Gipsbasis liegen sie im Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-%, bei Spachtelmassen auf Zementbasis bei 0,1 bis 1 Gew.-%.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von bevorzugten Ausführungsbeispielen sowie von Vergleichsbeispielen näher erläutert.

Zur Prüfung der Additive der Erfindung und zum Vergleich mit Additiven aus dem Stand der Technik wurden vier verschiedene Maschinenputze auf Gips- und Zementbasis einer Zusammensetzung gemäß Tabelle 1 getestet; die Mengenangaben der Tabelle 1 sind Gewichtsteile.

Tabelle 1

	Rez. 1	Rez. 2	Rez. 3	Rez. 4
Portland-Zement PZ 35 F	—	—	—	120
beta-Halbhydrat	500	650	550	—
Anhydrit II	450	—	420	—
Kalkhydrat	50	50	30	100
Perlite	—	2	5	10
Kalksteinsand	—	300	—	770
Luftporenmittel (Na-Laurylsulfat)	0,1	0,1	0,05	0,1
Amylotex 8100 (Hydroxypropylstärke)	—	0,2	0,25	0,1
Celluloseether-Additiv <sup>1)</sup>	1,7	1,8	1,7	1,0
Abbindeverzögerer (handelsüblich)	0,6	0,5	0,6	—

<sup>1)</sup> s. Tabelle 2

Die Prüfung der Maschinenputze erfolgte mit einer Putzmaschine Typ G4 der Fa. PFT, Iphofen.

Als Untergrund wurde Kalksandstein verwendet. Die Umgebungstemperatur lag bei 20°C.

Die in den Rezepturen gemäß Tabelle 1 aufgeführten Celluloseetheradditive wiesen die in Tabelle 2 aufgeführten analytischen Daten auf.

Tabelle 2

	MHEC	HM-CE	MHPC
DS OCH <sub>3</sub>	1,45	—	1,72
MS OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	0,25	3,0	—
MS OC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OH	—	—	0,09
DS 3-Butoxy-2-hydroxypropyl	—	0,37	—
Viskosität 2%ig nach Brookfield bei 20 Upm und 20°C, mPas	32 000	33 500	31 500
Rückstände auf Sieb (Alpine-Luftstrahlsieb)	0,125 mm	1,3%	6,3%
	0,063 mm	24,9%	28,5%
	0,050 mm	50,9%	47,2%

Die in Tabelle 2 aufgeführten Additive wurden jeweils für sich sowie in Kombination mit MHEC bzw. MHPC in Mischungsverhältnissen von 30 : 70 und 70 : 30 getestet.

Die mit den Rezepturen 1, 2, 3 und 4 erhaltenen Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen 3, 4, 5 und 6 zusammengefaßt.

Die in den Tabellen wiedergegebenen Verarbeitungseigenschaften der Putzmassen, die mit den Additiven der Erfindung erreicht wurden, lassen die synergistische Wirkung der Komponenten erkennen.

Tabelle 3

## Ergebnisse mit Rezeptur 1

5	Celluloseether (CE)	I MHEC Vergleich	II HM-CE	III MHEC/HM-CE 30 : 70 Erfindung	IV MHEC/HM-CE 70 : 30
10	Additivgehalt (%)	0,17	0,17	0,17	0,17
	Wasserdurchfluß (l/h)	640	640	650	640
	Mörteldruck (bar)	12	13	13	13
	Ausbreitmaß (mm) <sup>2</sup>	166	160	160	160
15	Luftgehalt (%) <sup>2</sup>	10,0	10,1	10,6	10,3
	Mörteldichte (kg/l) <sup>2</sup>	1,614	1,612	1,586	1,606
	Wasserrückhaltevermögen (%) <sup>3</sup>	99,0	98,8	99,1	99,1
	Wasser/Gips-Faktor <sup>1</sup>	0,46	0,45	0,47	0,46
	Spritzbarkeit	gut	gut	gut	gut
20	Standvermögen	gut	gut	sehr gut	sehr gut
	Verarbeitbarkeit	gut	befriedigend	sehr gut	sehr gut
	Rissebildung	keine	keine	keine	keine
	Mech. Festigkeiten (N/mm <sup>2</sup> )				
	Haftfestigkeit	0,85	0,85	0,61	0,70
25	Biegezugfestigkeit	2,48	2,45	2,90	2,50
	Druckfestigkeit	5,81	6,30	6,10	5,85
30	<sup>1</sup> ) bestimmt durch Trocknen des Mörtels <sup>2</sup> ) entsprechend DIN 18 555, Teil 2 <sup>3</sup> ) entsprechend DIN 18 555, Teil 7				

Tabelle 4

## Ergebnisse mit Rezeptur 2

35	Celluloseether (CE)	I MHPC Vergleich	II HM-CE	III MHEC/HM-CE 30 : 70 Erfindung	IV MHPC/HM-CE 70 : 30
40	CE-Gehalt (%)	0,18	0,18	0,18	0,18
	Wasserdurchfluß (l/h)	570	560	560	560
	Mörteldruck (bar)	12	11	12	12
45	Ausbreitmaß (mm) <sup>2</sup>	165	165	166	160
	Luftgehalt (%) <sup>2</sup>	13,0	14,1	14,5	13,3
	Mörteldichte (kg/l) <sup>2</sup>	1,599	1,574	1,564	1,582
	Wasserrückhaltevermögen (%) <sup>3</sup>	99,2	98,9	99,0	99,1
	Wasser/Gips-Faktor <sup>1</sup>	0,35	0,34	0,38	0,35
50	Spritzbarkeit	gut	gut	gut	gut
	Standvermögen	gut	gut	sehr gut	sehr gut
	Verarbeitbarkeit	gut	gut	sehr gut	exzellent
	Rissebildung	keine	keine	keine	keine
	Mech. Festigkeiten (N/mm <sup>2</sup> )				
55	Haftfestigkeit	0,60	0,70	0,60	0,82
	Biegezugfestigkeit	2,30	2,20	2,35	2,20
	Druckfestigkeit	7,70	7,00	8,30	7,30
60	<sup>1</sup> ) bestimmt durch Trocknen des Mörtels <sup>2</sup> ) entsprechend DIN 18 555, Teil 2 <sup>3</sup> ) entsprechend DIN 18 555, Teil 7				

Tabelle 5

## Ergebnisse mit Rezeptur 3

Celluloseether (CE)	I MHPC Vergleich	II HM-CE	III MHEC/HM-CE 30 : 70 Erfindung	IV MHPC/HM-CE 70 : 30	5
CE-Gehalt (%)	0,17	0,17	0,17	0,17	10
Wasserdurchfluß (l/h)	600	610	600	600	
Mörteldruck (bar)	10	12	11	11	
Ausbreitmaß (mm) <sup>2)</sup>	168	168	160	166	
Luftgehalt (%) <sup>2)</sup>	12,0	12,5	12,2	12,5	15
Mörteldichte (kg/l) <sup>2)</sup>	1,557	1,550	1,560	1,560	
Wasserrückhaltevermögen (%) <sup>3)</sup>	99,0	98,8	99,2	99,3	
Wasser/Gips-Faktor <sup>1)</sup>	0,47	0,49	0,45	0,46	
Spritzbarkeit	gut	gut	gut	gut	
Standvermögen	gut	gut	sehr gut	sehr gut	20
Verarbeitbarkeit	befriedigend	gut	sehr gut	exzellent	
Rissebildung	keine	keine	keine	keine	
Mech. Festigkeiten (N/mm <sup>2</sup> )					
Haftfestigkeit	0,63	0,70	0,60	0,80	25
Biegezugfestigkeit	1,10	1,00	1,30	1,60	
Druckfestigkeit	2,40	1,80	3,60	3,55	
<sup>1)</sup> bestimmt durch Trocknen des Mörtels					
<sup>2)</sup> entsprechend DIN 18 555, Teil 2					
<sup>3)</sup> entsprechend DIN 18 555, Teil 7					30

Tabelle 6

## Ergebnisse mit Rezeptur 4

Celluloseether (CE)	I MHEC Vergleich	II HM-CE	III MHEC/HM-CE 30 : 70 Erfindung	IV MHPC/HM-CE 70 : 30	35
CE-Gehalt (%)	0,10	0,10	0,10	0,10	40
Wasserdurchfluß (l/h)	340	330	340	340	
Mörteldruck (bar)	15	15	15	15	
Ausbreitmaß (mm) <sup>2)</sup>	170	165	165	165	45
Luftgehalt (%) <sup>2)</sup>	9	10	10	11	
Mörteldichte (kg/l) <sup>2)</sup>	1,90	1,92	1,87	1,85	
Wasserrückhaltevermögen (%) <sup>3)</sup>	98,5	98,2	98,6	98,8	
Wasser/Gips-Faktor <sup>1)</sup>	0,20	0,20	0,21	0,21	
Spritzbarkeit	gut	gut	gut	gut	50
Standvermögen	befriedigend	befriedigend	gut	gut	
Verarbeitbarkeit	befriedigend	befriedigend	gut	gut	
Rissebildung	keine	keine	keine	keine	
Haftfestigkeiten (N/mm <sup>2</sup> ) auf Kalksandstein	0,21	0,19	0,20	0,20	55
<sup>1)</sup> bestimmt durch Trocknung des Mörtels					
<sup>2)</sup> entsprechend DIN 18 555, Teil 2					
<sup>3)</sup> entsprechend DIN 18 555, Teil 7					60

## Patentansprüche

## 1. Additiv für gips- und zementhaltige Massen, enthaltend eine Kombination von

(1) wasserlöslichen Celluloseethern aus der von

(a) Methylcellulose mit einem Methyl-Substitutionsgrad (DS OCH<sub>3</sub>) von 1,4 bis 1,95,(b) Methylhydroxyethylcellulose mit einem Methyl-Substitutionsgrad (DS OCH<sub>3</sub>) von 1,3 bis 1,9und einem mittleren molaren Hydroxyethyl-Substitutionsgrad (MS OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH) von 0,05 bis 0,5 und(c) Methylhydroxypropylcellulose mit einem Methyl-Substitutionsgrad (DS OCH<sub>3</sub>) von 1,3 bis 1,9

und einem mittleren molaren Hydroxypropyl-Substitutionsgrad ( $MS\ OC_3H_6OH$ ) von 0,05 bis 0,8 gebildeten Gruppe und

(2) wasserlöslichen Celluloseetherderivaten, enthaltend

(a) Hydroxyethyl-Substituenten und

(b) mindestens eine 3-Alkoxy-2-hydroxypropyl-Gruppe in einer Menge von 0,05 bis 50, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des substituierten Cellulosederivates, wobei die Alkoxygruppe geradkettig oder verzweigt ist und 2 bis 8 Kohlenstoffe aufweist.

2. Additiv nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlöslichen Cellulosederivate nicht-ionisch sind.

3. Additiv nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlöslichen Cellulosederivate einen Polymerisationsgrad von etwa 1500 bis etwa 4000 aufweisen.

4. Additiv nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlöslichen Celluloseetherderivate mit Hydroxyethylgruppen substituiert sind und einen molaren Hydroxyethyl-Substitutionsgrad von 1,5 bis 3,5 aufweisen.

5. Additiv nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlöslichen Celluloseetherderivate mindestens eine 3-Alkoxy-2-hydroxypropyl-Gruppe mit einer geradkettigen Alkoxygruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen aufweisen.

6. Additiv nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlöslichen Celluloseetherderivate mit mindestens einer 3-Butoxy-2-hydroxypropyl-Gruppe substituiert sind.

7. Additiv nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlöslichen Celluloseether Viskositäten in 2%iger wäßriger Lösung im Bereich von 7000 bis 35 000 mPas nach Brookfield RV bei 20°C und 20 U/min aufweisen.

8. Additiv nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kombination wasserlösliche Celluloseether und wasserlösliche Celluloseetherderivate in Gewichtsverhältnissen zueinander von 90 : 10 bis 10 : 90, insbesondere 80 : 20 bis 20 : 80, enthält.

9. Verwendung einer Kombination aus wasserlöslichen Celluloseethern und wasserlöslichen Celluloseether-Derivaten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit von gips- und zementhaltigen Massen.

10. Gips- und zementhaltige Massen, enthaltend ein Additiv gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8.